# CATALYST FOR TRIMERIZING ETHYLENE AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE BY USING THE SAME

Publication number: JP2002200429
Publication date: 2002-07-16

Inventor: YOSHIDA OSAMU; OKADA HISANORI; YAMAMOTO

TOSHIHIDE; MURAKITA YOSHIYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: B01J31/22; B01J31/26; C07B61/00; C07C2/32;

C07C11/107; C07B61/00; B01J31/16; B01J31/26; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7); C07B61/00; B01J31/22; B01J31/26; C07C2/32;

C07C11/107

- European:

Application number: JP20010285187 20010919

Priority number(s): JP20010285187 20010919; JP20000333553 20001027

Report a data error here

### Abstract of JP2002200429

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture 1-hexene from ethylene in high yield with high selectiv ity, SOLUTION: This catalyst is obtained by bringing a compound having two or more hydroxyl groups into contact with an alkyl group-containing compound to obtain a reaction product and bringing the reaction product into contact with the chromium complex shown by ACrBn (wherein n is an integer of 1-3: A is a neutral multidentate ligand having a tripodal structure; Cr is chromium atom; B is one or more selected from the group consisting of hydrogen atom, halogen atom and a straight or branched chain alkyl group.)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## (19)日本國特許庁 (JP)

織別節日

(51) Int.Cl.7

# (12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出願公開番号 特第2002-200429 (P2002-200429A)

ゲーマコート\*(参考)

(43)公開日 平成14年7月16日(2002.7.16)

B 0 1 J 31/22		B O 1 J 31/22	Z 4G069
31/26		31/26	Z 4H006
CO7C 2/32		C 0 7 C 2/32	4H039
11/10	7	11/107	
# CO7B 61/00	300	•	0.0
		審査請求 未請求 請求項の	
(21)出顧番号	特顧2001-285187(P2001-285187)	(71)出版人 000003300	
(22) 出版日	平成13年9月19日(2001.9.19)	東ソー株式会社 山口県新南陽市開	<b>成町4560無桶</b>
		(72)発明者 吉田 統	W. J. Incolling
(31) 優先権主機器	+ 特難2000-333553 (P2000-333553)	三葉県桑名市新四	# 5 20 <i>A</i>
(32)優先日	平成12年10月27日(2000, 10, 27)	(72)発明者 岡田 久則	27 0 00-1
(33)優先権主張国		三重県四日市市連	\$£#17966 — 1
		(72) 発明者 山本 教秀	
		三重県四日市市別	名3 F目 6 — 1
		(72)発明者 村北 栄之	
		三重県四日市市別	名3 「目4-1
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法

# (57)【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 2個以上のヒドロキシ基を有する化合物 とアルキル基含有化合物を接触させ、更に下式一般式 (1)

ACrB,

(1) (式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有 する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは 水素原子、ハロゲン原子、及び直鎖もしくは分岐状のア ルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。) で 示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位し たクロム錯体を接触させることにより得られる触媒を用 wa.

#### 【特許請求の範囲】

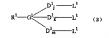
【請求項1】2個以上のヒドロキシ基を有する化合物と アルキル基含有化合物と、更に下記一般式(1)

ACrB<sub>n</sub> (1) (式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有 する中性の多燥配位子であり、Crはクロム原子、Bは 水素原子、ハロゲン原子、Bが砂素約1~110の直鎖も

する中性の多端配位であり、Crはジロム原子、Bは 水素原子、ハロケン原子、及び炭素敷1~10の直動も しくほ分敏状のアルキル基からなる耐まり選紅れる1種 以上を表す。)で示される三類型構造を有する中性の多 極度位子が配位したクロム場体を操動させることにより 得られるエチレンの三型性機数。

【請求項2】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、 下記一般式(2)

【化1】



(式中、J、K、 間はそれぞれ焼立して0~6の整数である。 Diはそれぞれ独立して置地議を有していてもよい2面の炭化水素素、Diはそれぞれ独立して開卵炭1 4族、15族、16族または17族元素を含有する置線返を資す。また、Qiは炭素または27条、Riは大水震 ア、炭素数1~10のアルキル基または艾素数6~10 のアリール基を卖す。)または下記一段式(3) [化2]

$$\left(R^{2}\right)_{u}G^{2} \xrightarrow{D_{b}^{2}-L^{2}} (3)$$

(式中。 a、 b、 cはそれを礼勉立して0~6の整数で あり、山は9まだは1の整数である。 D・はそれぞれ執 立して置機基を有していてもよい2部の炭化水蒸煮。 L 14それぞれ独立して周期張14族、15族、16族、 16は17族元巻を4寸るを開建を表す。また、G<sup>2</sup>は 墜紫原子またはリン原子、R<sup>2</sup>は酸素原子またはイオウ 原子を表す。) て示され。三峰配位下であることを特徴 とする言語で用」に記載のエチレンの三電化機能、

【請求項3】三脚型構造を有する中性の多座配位子が1 acia に配位したクロム額体を用いることを特徴と する請求項1または2に記載のエチレンの三量化触媒。 【請求項4】アルキル基含有化合物が、下記一般式 (4)

R. MX. (4)

(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であっ て、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグ ネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、R は炭素数1~10のアルキル基からなる群より滅ばれる 1種以上を表し、Xは木素原子、炭素数1~10のアルコキシド基、炭素数6~10のアリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1~3に記載のエチレンの三番化种様。

【請求項5】2個以上のヒドロキシ基を有する化合物 が、炭素数1~20個の嵌化水素基と2個以上のヒドロ キシ基を有するジオールもしくはボリオール、または下 式・優式(5)

M' (OH)<sub>n</sub> (5)

(式中、M'は周期表の2族~3族の元素で、nはM'の値数に等しい。)で示される化合物であることを特数とする語求項1~4に記載のエチレンの三量化触媒。 (請求項6)2個以上のヒドロキシ基を有する化合物が、下式一般式(6)

【化3】

(式中、iも0~200の整数であり、πは1~20 0の整数である。Riは水業または炭素取1~10の アルキル番であり、各々同一でも異なっていても良く、 Riは水業またはヒドロキシル番であり、かつRiの少な くとも一つは必ずヒドロキシル番であり、かつRiの少な くとしていまかせいといるである。更に、iが1 以上の時、交互推合体、ラング人報告合体もしていること を特徴とする請求項1~4に記載のエチレンの三里化絵 経費

【請求項7】請求項1~6に記載のエチレンの三量化触 媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とする エチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

(発明の底する技術分野) 本発明は、エチレンの三量化力 総構及びこの機能を用いたエチレンの三量化方法に関す る、更に詳しくは、線状統密度ポリエチレン(LLDP B)の配料コモノマーとして有用な1ーペキセンをエチ レンから効率は、かつ造品提供に販売するエチレンの 三量化射線、及びその放鍵を用いたエチレンの二量化力 対に関する。

[0002]

【従来の技術】エチレンを二量化して1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いること は公知である。 睨えば、特際網62-265237号公 報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウム オキシド及びドナー配位子からなる触媒系が開示されて いる。 特開平6-239920号公報には、クロム化合物、たロールを存化合物、金銭アルキル化合物板びバラ イドからなる触媒系が、また特別平8-59732号公 報には、クロム化合物、金属アルキル化合物及び酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されていっ

【0003】また、特別字6-298673号公報には、クロミウム塩の多条配位子であるホスフィン、アルシン及びヶまたはスチビンとの配位が様とアルミノキサンからなる触髪が研示されている。更に、特調学10-712号公報には、特定の第五配位子が優してクロムの塩素が体やアルキル場係とアルミニウム化合物からなまがパリアミンまでは上ドロトリス(ピラゾリル)ボレートが飛んしたクロム銀体とアルキルアルミニウム化合物からなら極端が開発している。

# [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと 同時にポリエチレンが多く副生する欠点がある。特別平 6-239920号公報に記載の方法は、ポリエチレン の副生が少なく、この点ではかなり改善しているが、触 媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対し て極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい ため取り扱いが難しく、更に反応終了後には着色成分を 除去するための処理または新たな装置を必要とする等。 工業的な触媒としては十分なものではなかった。特開平 8-59732号公報に記載の方法では、静謀の構成成 分である酸アミドまたはイミド化合物の化合物群の中で 活性を得るには、ある特定のイミド化合物 (マレイミ ド)を用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いた め触媒調製が頻雑であり、マレイミドは入手が難しいば かりか高価であり、経済性の面においても問題がある。 特開平6-298673号公報に記載の方法では、実績 例の再現性に問題がある。特開平10-7712号公報 に記載の方法は、 無媒活性が低いという問題がある。特 期平10-231317号公報に記載の方法は、ボリエ チレンの生成が多く、オリゴマー中の1-ヘキセンの選 択性も低いという欠点がある。

(0005)本等明は上記の継續に参えなされたものであり、その目的は上しDPEの原料コモノマーとして 有用な1ーペキセンをエチレンから効率はく、かつ高速 抗的に報告し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量 化的域、及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を 提供することである。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本売明着らは、上記の課題を解決するための手段】本売明本と、2個以上の 題を解決するため最高機能を行った根果、2個以上の ドロキン基をする化合物とプルトル基合名化合物と特 定の多機配位子が配位したクロム部体との接触によって 得られる二量化無線は、変定で取り扱いが容易であり、 しからこれを用いると高い格性でエチレンの三量化反応 が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見 い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明法、2個以上のヒドロキシ基を 有する化合物とアルキル基合有化合物と三興照構造を有 ない性の多縁配位子が配位したクロム精体との接触に よって得られるエチレンの三量化触媒及びそれを用いた エチレンの三量化方法に関する。

【0008】 【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく 課明する

【0009】本発明においては、エチレンの三量化触媒 を構成する一成分として、下記一般式(1) ACrB。 (1)

(公児・ れは1〜3の整数である。 Aは三脚型構造を有 する中性の多縮配位子であり、C r は2口ム原子、B は 水楽原子、ハロケン原子、及び炭楽数 1〜10の連動も しくは分検状のアルキル基からなる群まり選ばれる1種 以上を表す。)で売される三脚指数を有する中性の多 塵配位子が配位したクロム銀体が用いられる。

【0010】ここで、クロム結体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式(2) 【0011】

# [48.4]

[425]

$$R^1 - G^1 - L^1$$

$$D^1_k - L^1 \qquad (2)$$

(式中、J, k, mはそれぞれ独立して0~6の影響である。Dはそれぞれ独立して置強率を有していてもよい2幅の実化水業感、Lはそれぞれ独立して開開装1 4族、15族、16族まだは17族元荣を含有する電線 基を養す。また、Gは従業まびは27業、Ridは7様、 テ、炭素敷1~10のアルキル基または近業数6~10 のアリール基を奏す、)または下記一般式(3) [0012]

$$\left(R^{2}\right)_{u}G^{2} \xrightarrow{D^{2}_{a}} L^{2}$$

$$D^{2}_{b} \longrightarrow L^{2}$$

$$D^{2}_{\overline{e}} \longrightarrow L^{2}$$
(3)

(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0~6の整数であり、は0または1の整数である。Diはそれぞれ始立して置換差を有していてもよい2個の炭化水素差、Liなれぞれ独立して周期表14茶、15族、16族は次は17族元素を含有する関連基を表す。また、Giは製素原子またはリン原子、Riは数素原子またはイカウ原子を表す。)で示される三型配位子が背適なものとし

### て挙げられる。

【00131上記一般式(2)及び(3)において、D 足がDとしては特に別定されるものではないが、 ば、アルキレン基、シクロアルキレン蓋、フェニレン 嘉、トリレン基、キンレン基等が呼げるれる。また、 その環境差としては、例えば、メナル基、エトキと基等のアルコキシ 基別等が呼ばられる。

[0014] 一般式(2) 及び(3) において、し及びしなったされる周期表14族、15族、16族または 76族元素と含有する智療株は特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、ブトキン基等のアルロキシ系類、フェノキシ基、ス・ージメルフェノキシ基等等のアリールスキシ基

類、メチルチオ基、エテルチオ基、プロビルチオ基、ブ チルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、ト リルチオ基等のアルキルチオス類、フェニルチオ基、ト リルチオ基等のアルールチオを選、ジフェルチスと、基 ジエチルアミノ基 だ、ビフェニルアミノ基等のアルキルアミノ基類、ジオナルフェニル基等のデルキルボスフィノ基 ジフェニル カニィノ基等のジアルキルホスフィノ基質、ジエチルホ スフィノ基質、メチルフィノメ業等のジアレールホ スフィノ基類、メチルフェノノ基類、ジアエニル ホスフィノ基類、メチルフェノノを対象のジアルール スフィノ基類、メチルフェノノを対象がデルール スフィノ基類、メチルフェノノを対象がデジャルキ ルアリールホスフィノを対象が挙げられる。

【0015】また、フリル基、ベンソフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ビラゾリル基、トリアゾリル基、ドラドル基、ビラゾル基、トリアゾリル基、ドラゲリル基、ビラバル基、イングイミグリル基、インイ・スケッリル基、インイ・スケッリル基、インイ・スケットの基本の関別、表14族、15族、16族または、17敗二素を含する様素複数が挙げられる。これらの故葉無の理風暴としては、例えば、メチル基、エチル基、プロレル基、ブチル基、オフトル基、ブェニル基等が挙げられる。

【0016】一般式(2) におけるRは対抗に限定されるものではないが、例えば、水流原子、メル底、エラル底、ブルル底、ブチル底、ベンジル底、トリフルオロアロにル場等の炭素を100のアルギル革痕。またはフェニル塔、Pーグロロフェニル基等の炭素像6~10のアリール基盤が繋げられる。

[0017] 上記一般式 (2) 及び (3) で示される三 脚型構造を有する中性の三慮配位不は特に限定されるも のではないが、例えば、周期表 1 4 版、 15 版、 16 版 または 17 旅元素を含有する置焼基を持つ多極配位子と しては、トリス (メトキシメチル) スタン、1、1、1 ートリス (メトキシメチル) スタン、1、1、1ートリス (メトキシメチル) プロパン、1、1、1ートリス (メト キシメチル) ブタン、1、1、1ートリス (エト キシメチル) エタシ、1、1、1ートリス (エト キシメチル) エタシ、1、1、1ートリス (エト メチル)エタン、1、1、1ートリス (アトキシメチル) エタシ、1、1、1ートリス (フェノキシメチル) エタン等の合骸率三座配位千類、1、1、1ートリス (アナルナオメチル) エタン、1、1、1ートリス (アナルナオメチル) エタン、1、1、1ートリス (アナルナオメチル) エタン、3・1、1・1トリス (ジェチルアミノメチル) エタン、1、1、1ートリス (ジンチルアミノメチル) エタン・3・2、1、1、1ートリス (ジン・エルア・3・1、1、1ートリス (ジン・エルナル) エタン、1、1、1・1トリス (ジン・ナルホスフィノメチル) エタン、1、1、1・トリス (ジェチル・ホスフィノメチル) エタン、1、1、1・トリス (ジェチル・ホスフィノメチル) エタン、1、1、1・トリス (ジェチル・ホスフィノメチル) エタン等の含リン三原記 位子野が野けられる。

【0018】更に、周期表14族、15族、16族また は17族元素を含有する複素環基を持つ多庫配位子とし ては、トリフリルメタン、トリス (5-メチル-2-フ リル) メタン、トリス (5-エチルー2-フリル) メタ ン、トリス (5-ブチルー2-フリル) メタン、1、 1,1-トリフリルエタン、トリフリルアミン、トリフ リルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の会 酸素三座配位子類、トリス (チエニル) メタン等の含イ オウ三座配位子類、トリ (1-ピラゾリル) メタン、ト リス(3,5-ジメチルー1-ピラゾリル)メタン、ト リス(3,5ージイソプロビルー1ービラゾリル)メタ ン、トリス(3,5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メ タン、1、1、1ートリス (3、5ージメチルー1ーピ ラゾリル) エタン、1、1、1-トリス(3、5-ジメ チルー1-ピラゾリル) プロパン、1、1、1-トリス (3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリス (2-ピリジル)メタン、トリス(6-メチル-2-ピ リジル) メタン、トリス (2-ピリジル) アミン、トリ ス(2-ピリジル) ホスフィン、トリス(2-ピリジ ル) ホスフィンオキシド、トリス (2ーピリジル) ヒド ロキシメタン、トリス (1ーイミダゾリル) メタン、ト リス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、ト リス(3,5-ジエチルー1ーピラゾリル)メタン、ト リス(3,4,5-トリメチル-1-ピラゾリル)メタ ン、トリス(3、5ージメチルー4ーnープチルー1ー ピラゾリル) メタン、トリス (3-フェニルー5-メチ ルー1ーピラゾリル) メタン、トリス(3~(4ートリ ル) -5-メチル-1-ピラゾリル) メタン、トリス (3-(4-アニシル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタン、トリス (3-(2-ビリジル) -5-メチ ルー1-ピラゾリル) メタン、トリス (3-(3-ピリ ジル) -5-メチル-1-ピラゾリル) メタン、トリス (3-(4-ビリジル)-5~メチル-1-ビラゾリ ル)メタン、トリス(3-フェニル-1~ピラゾリル) メタン、1 ーメチルートリス (3-フェニルー1ーピラ ゾリル) メタン、メチルートリス (3-エチル-1-ビ ラゾリル) メタン、メチルートリス (3-フェニルー1

ーピラゾリル)メタン、メチルートリス(3,5-ジメ チルー1ーピラゾリル)メタン、トリス(3-(4ート リル) -1ーピラゾリル)メタン、トリス(3-(4ー アニシル)-1ーピラゾリル)メタン、トリス(3-エチル ー1ーピラゾリル)メタン、トリス(3-エチル ー1ーピラゾリル)メタン、トリス(3-エチル ー1ーピラゾリル)メタン、トリス(3-オーピ ピラゾリル)メタン、トリス(3-オー デタゾリル)メタン等の合璧業三廃配位干類が挙げられる。

[0019]本郷明において、上記一根は(1)のBで 用いられるハロゲン原子は特に限定されるものではない が、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨ ウ素原子等が弊けられる。また、直頭もしくは分娩状の アルキル基としては特に限定されるものではないが、例 えば、メチル高、エチル恵、アロセル基、アチル基、シ クロヘキシル基、ペンジル基またはフェニル茶等が挙げ られる。

【0020】上記一般式(1)で示されるクロム錯体の 具体的な例としては特に限定されるものではないが、例 えば、トリス (メトキシメチル) メタンクロムトリクロ ライド ( 「 「 「 」 ) 、 トリス ( メトキシメチル) メタンク ロム (ベンジル) ジクロライド (111).1.1.1 ートリス (メトキシメチル) エタンクロムトリクロライ ド(III)、1、1、1ートリス(エトキシメチル) エタンクロムトリクロライド(III)、1、1、1・1-トリス (プトキシメチル) エタンクロムトリクロライド (III), 1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタンクロムトリクロライド(III)、トリフリルメ タンクロムトリクロライド(III). 1, 1, 1-ト リス (メチルチオメチル) エタンクロムトリクロライド (III). 1. 1. 1-トリス (ジメチルアミノメチ ル) エタンクロムトリクロライド(III)、トリス (ビラゾリル) メタンクロムトリクロライド(II トリス(3,5ージメチルー1ーピラゾリル)メ タンクロムトリクロライド(III). トリス(3.5 ージエチルー1ーピラゾリル)メタンクロムトリクロラ イド(III)、トリス(3、5-ジメチルー1ーピラ ゾリル) -メチル-メタンクロムトリクロライド (II I). トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ピラゾ リル) メタンクロムトリクロライド(III)、トリス (3-(2-ビリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(III). トリス (3-(3-ビリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(III)、トリス (3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(III). トリス (3-フェニルー1ーピラゾリル) メタンクロムトリク ロライド (III)、トリス (3-(3-トリル)-5 -メチル-1-ビラゾリル) メタンクロムトリクロライ ド(III)、トリス(3-(3-アニシル)-5-メ

チルー1-ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド (III)、トリス(3,5-ジメチルー1ーピラゾリ ル) メタンクロム (ヒドリド) ジクロライド (エエ I)、トリス(3、5-ジメチル-1-ピラゾリル)メ タンクロム (ベンジル) ジクロライド (III)、トリ ス(3.5-ジメチルー1ーピラゾリル)メタンクロ人 (エチル) ジクロライド(III)、トリス(3.5-ジメチルー1ーピラゾリル) メタンクロムトリベンジル (III)、1,1,1-トリス(3,5-ジメチルー 1ーピラゾリル) エタンクロムトリクロライド (丁丁 トリス(3,5-ジイソプロピルー1ーピラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(III)、トリス (3-イソプロビル-1-ピラゾリル) メタンクロムト リクロライド(III)、トリス(3-エチルー1ーピ ラゾリル) メタンクロムトリクロライド(III).ト リス (3、5ージフェニルー1ーピラゾリル) メタンク ロムトリクロライド(III)、トリス(2-ビリジ ル) メタンクロムトリクロライド(III)、トリス (6-メチルー2-ビリジル)メタンクロムトリクロラ イド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンクロム トリクロライド(III)、トリス(1ーイミダゾリ ル) メタンクロムトリクロライド (『『『] 1.1. 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エタンクロム トリクロライド(III)、1、1、1-トリス(ジフ ェニルホスフィノメチル) エタンクロムトリクロライド (III)、1、1、1ートリス(ジエチルホスフィノ メチル) エタンクロムトリクロライド( I I I ) 等が挙 げられる.

【0021】これらのうち前提活性の雨から、一般式 (1)で示される三) 脚型構造を有する中性の多座配位子 としては、複素環基を持つ合衆素三座配位子類が好まし く用いられ、より好ましくはトリス(3-(4-トリ ル)-1-ピラゾリル)メタン、トリス (3-フェニル -1-ピラゾリル) メタン、トリス(3,5-ジメチル -1-ピラゾリル)メタン、トリス(3-フェニルー5 ーメチルー1ービラゾリル)メタン、トリス(3-(2) ーピリジル) -5-メチル-1-ピラゾリル) メタン、 トリス (3-(3-ピリジル) -5-メチル-1-ピラ ゾリル)メタン、トリス (3-(4-ピリジル) -5-メチルー1 - ピラゾリル) メタンが用いられる。また。 Bとしてはハロゲン原子が好ましく用いられる。更に好 ましい三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した クロム錯休としては、3-(4-トリル)-1-ピラゾ リル) メタンクロムトリクロライド(III)、トリス (3-フェニルー1-ピラゾリル) メタンクロムトリク ロライド(III)、トリス(3、5-ジメチルー1-ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド( I I I ). トリス (3-フェニルー5-メチルー1-ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド (「 1 1 1 ) 、トリス (3-(2-ビリジル) -5-メチル-1-ビラゾリル) メタ ンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3 ーピリジル)・5-メチル・1-ピラブリル)メタンク ロムトリクロライド(III)、トリス(3-(4-ピ リジル)-5-メチル・1-ピラブリル)メタンクロム トリクロライド(III) ※が用いられる。

【0022】本発明において、上記の三脚型構造を有す る中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は特 に限定されるものではないが、例えば、多座配位子とク ロム化合物とから公知の錯休形成法「例えば、Jnor g. Chem., 25, 1080 (1986)等] によ り容易に合成することができる。この場合、使用できる クロム化合物としては特に限定されるものではないが、 例えば、塩化クロム(III)、塩化クロム(II)、 奥化クロム(III)、奥化クロム(II)、ヨウ化ク ロム(III)、ヨウ化クロム(II)、フッ化クロム ( I I I )、フッ化クロム ( I I )、トリス (テトラヒ ドロフラン) クロムトリクロライド(III)、トリス (1,4-ジオキサン)クロムトリクロライド(II I)、トリス (ジエチルエーテル) クロムトリクロライ ド(III)、トリス (ピリジン) クロムトリクロライ ド(III)、トリス(アセトニトリル)クロムトリク ロライド(III)等が挙げられる。

【0023】前記の多歴配付とクロム化合物を反応させ、クロム場件を形成させる際のクロム金属の∂康度は特に削減される。また、ここで用いられる溶液としては特に限度されるものではないが、有機溶媒が哲ましく用いられる。例は、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族族化水素類、ベイゼン、トルエン、キシレン、メントリンチルベンゼン等の芳葉族後化水素類、ジェゲルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーデル類、総化メチレン、クロコルル、医塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が伸げられる。また、上記溶媒はされぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0024】また、錯体形成反応は、-80℃から使用する反応溶媒の適点までの仕室の温度で行われ、好ましくは20~20℃である。反応解収予適点比を必識をで銷形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反反応制度は特に制限されず、通常1分~48時間、好ましくは5分~24時間である。なお、反応時のすべての機件は、完全と小分を割りて行なっことが理ましい。また、原将及び溶媒は十分に吃燥しておくことが封ましい。

[0025] 更に別途合成法として、上記の方法により 合成した三脚型構造を有する中性の多速配位子が配位した クロルハログラ解体を原料に、アルキル金属に分離位 金属ヒドリド化合物を溶媒中で反応させて、本現明の三 脚型構造を有する中性の多亜配位子が配位したクロム錯 体を合成してもたい。 【0026】多樂館位子が保位したクロム組体は、通常 関体として沈設するので、 ろ別により反応需媒から分離を できる、更に、必要に応じて、上記部隊を用いて添せ 行い、次いて乾燥しエチレンの三量化機線の相皮成分の 一つであるクロム網体が合成される。 なお、沈波しない 場合は、落螺留去、貨溶煤の添加あるいは冷却処理等に より放偶させることができる。

【0027】本売明においては、三脚収納能を有する中 性の多距配位于が超位したクロム網珠のうち、その多座 配位すが「acialに応防したクロム網珠の門いるこ とが算ましい、多帰配位子が「acialに配位したクリ 人系網珠を用いることにより、ボリエチレンの調か される等の効果が認められる。ここで、多座配位子が するこました配位した網体とは、多岸配位子により3 つか配位旅が占有されたも配位八面所を関係の現性外の一つである【化学滋書、有機会属化学二基礎と房門・ 443面(家籍の】」即ち、多線配位子により3つの配位旅が占有された6配位八面体型網体の現性体にあり3の配位旅が頂いて、多尾配位子は、3つの配位旅が頂いにシス位になるような記憶で配位していることを意味されることを表しないることを表しないました。

【0028】本発明において使用されるアルキル基含有 化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記 一般式(4)

 $R_a M X_a$  (4)

(式中、pは0<p≤3であり、gは0≤g<3であっ て、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグ ネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、R は炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれる 1種以上を表し、Xは水素原子、炭素数1~10のアル コキシド草、炭素数6~10のアリール基及びハロゲン 原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示さ れる化合物が好適なものとして挙げられる。上記一提式 (4) において、炭素数1~10のアルキル基は特に限 定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル 基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオ クチル基等が挙げられる。アルコキシド基としては特に 限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エ トキシド基、プトキシド基またはフェノキシド基等が挙 げられる。アリール基としては特に限定されるものでは ないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン 原子としては特に限定されるものではないが、例えば、 フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。 【0029】なお、上記一般式(4)において、MがA

(4) において、Mがみ 1で、Pと qがそれぞれ1.5のとき、AIR<sub>1,5</sub>X<sub>1,6</sub> となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的にA<sub>2</sub>R<sub>3</sub>X<sub>3</sub>のセスキ体として表現されており、これらの配合物も本発明に含まれる。

【0030】上記一般式(4)で示されるアルキル基合 有化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリ チウム、プロビルリチウム、n-ブチルリチウム、se

c-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム ジエ チルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチル クロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメ チル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボ ラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、ト リエチルアルミニウム、トリーnーブチルアルミニウ ム、トリイソプチルアルミニウム、トリーローヘキシル アルミニウム、トリーローオクチルアルミニウム、トリ シクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニ ウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルア ルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシ ド、ジエチルアルミニウムフェノキシド ジシクロヘキ シルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキ シクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチル アルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロ リド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチル アルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセス キクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチ ルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジ クロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及 び活性の面から、トリアルキルアルミニウム化合物が好 ましく用いられ、更に好ましくはトリエチルアルミニウ ム、トリーnープチルアルミニウム、トリイソプチルア ルミニウム、トリーn-ヘキシルアルミニウムやトリー n-オクチルアルミニウム等が用いられる。これらのア ルキル基含有化合物は単独で使用し得るのみならず、 種以上を混合して用いることも可能である。アルキル基 含有化合物の使用量は、クロム結体1モルに対して0. 1~10000当量であり、好ましくは3~3000当 量、より好ましくは5~2000当量である。

(式中、M'は開駒族の2旅~3族の元素で、nはM'の価数に等しい、)も用いることができ、特に限定されるものではないが具体的には、木酸化マグネシウム、木酸化カルシウム、木酸化カルシウム、木酸化アルミコウム等が挙げられる。また、更に本発明で用いられる2個以上のヒドロキシ基を有する化合物としては、下式一般式(6)

【化6】

 $R^{3} \xrightarrow{\begin{pmatrix} R^{3} & R^{3} & R^{4} & R^{4} \\ -C & C & -C & -C & -C & -C & -R^{3} \\ R^{3} & R^{3} & R^{4} & R^{4} & R^{4} & n \end{pmatrix}} (6)$ 

(式中、は60~2000を整数であり、nは1~20 のの整数である。R\*は水煮または炭系数1~10の アルネル基であり、各々同一でも炭なっていても良く、 R\*は水煮またはヒドロキシル基であり、かつR\*の少を なと6一つは金がヒドロキシル基である。更に、1が1 以上の時、交互共産合体、ランダム共産合体もしくはブ ロック共運合体である。で表わざれるものも用いるこ とができる。特に限定されるものではないが具体的に は、例えば、ポリビニルアルコールやエチレンービニル アルコール土地を含物を終する場合。

【0033】 本発明で用いたれる 2個以上のヒドロキシ 基を育する化合物は、クロム館体 1 モルに対してヒドロ キシル基が0.01~10000当量であり、好ましく は0.05~5000当量、より好ましくは0.1~1 000当度である。

【0035】当該三量化触媒を調製する際のクロム錯体 の濃度は特に制限されないが、 涌業、溶媒 1 1 またり 0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは 0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用され る。0.001マイクロモルより小さい触媒濃度では十 分な活性が得られず、逆に100ミリモルより大きい軸 媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。当該三量 化触媒を調製する際の温度は-100~250℃、好ま しくは0~200℃である。接触時間は特に制限され ず、1分~24時間、好ましくは2分~2時間である。 接触時に用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペ ンタン、ヘキサン、ヘアタン、オクタン、イソオクタ ン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサ ン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン 等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレ ン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、ク ロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類 及び塩化・チレン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロ ロエタン等の塩素化炭化水素加が挙げられる。また、反 応生炭物、即も、1一ペキセンを溶凝として用いること もできる。これらの溶媒は、それぞり単線で使用し得る あっならず、三原以上を混合して用いることも可能であ る。ここで、エチレンの三量化反応約のクロム機体減度 をコントロールする目的で、必要に応じて減略や溶液し でも差し支えない。なお、接触終のすべての提伸は、差 素下で行なうことが促ましい。原料及び溶媒は十分に乾 様しておくことが貸ましい。原料及び溶媒は十分に乾 様しておくことが貸ましい。原料及び溶媒は十分に乾 様しておくことが貸ましい。

【0036】本発明におけるエチレンの三量化反応の温

度は、-100~250℃であるが がましくは0~2

00でである。反応圧力は、反応素がエナレン雰囲気であれば特に削限されないが、通常、0.01~3000 kg/cmiであり、好ましくは0.1~300kg/cmiである。反応時間は、通常、5秒~6時間であ。また、エナンは、前部の力を使つよりた連絡的に供給してもよいし、反応期始時に前途圧力で対入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不管性立方ス。例えば、登集、アルコン、ヘリウム等が含まれていても何ら楽し支えない。なお、エチレン至単位を行って動揺し、変化大の操作は、変化大分を避けて行うこ

とが領ましい。エチレンは十分に乾燥しておくことが好

【0037】本原は法、配外式、準船分式、連船式のいずれても実施できる。エチレンの三星化反応等で使りなが、パルコール、水酸化ナトリウム水溶液等や火活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した度クロム機幅は公知の膨延処理方法、例は、水またはアルカリ水溶液による抽出等で株まできる。4年以上、1一へキセンは、公知の抽出法や滞留法により反応第より発管され。また。配生するボリエチレンは、反応流出口で公知の連心分離法や1一ペキセンを運行が渡する際の残法として分割除去することができる。

#### [0038]

ましい.

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本 発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】IR測定: IRは、島津製作所製 赤外分 光光度計 (FTIR-8100)を用いて、ヌジョール 法で測定した。

【0040】ガスクロマトグラフィーによる分析: 反応 接中に含まれる炭素数イ~8の生皮物の定量は、GLウ イエンス製 TC-1のカラムを装着した島津卑性所襲 のガスクロマトグラフ (GC-14A)を用いて分類と た。分解条件は、窒素キャリアを用い、インジェクショ ン温度 28 OCC、機出器温度 28 OCCに設定し、内部標 準としてルーヘアタン原料した。分析は、このガスクロ アトグランド反応を手 1、0年 1 計入した券、カラムの 温度を40℃から250℃まで昇温することにより行っ

【0041】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグランとは別途出窓したGLサイエンス製 アC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14 A) を用いたの前にた。分析条件は、壁索キャリアを用い、インジェクション温度 300 C、機出器温度 300 でに設定し、内部標準として nーヘブタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに 反応接き 1.5 μ 1注入 Lた後、カラムの温度を 50 でから 300 でまて昇温することにより行った。

製 A 1,02/KC1のカランを装置た路線を削削 ガスクロマトグラフ (GC-9A)を用いて分析した、分析条件は、显素キャリアを用い、インジェクション温度200℃、検出器温度200℃及びカラム温度1 20℃に設定し、絶対検量線法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を0.2m1注入することにより行った。

### 【0043】参考例1

内容積100m (のシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92,5118 (1970) に記載の方法で金板した。即原報金をするトリス(5,500 の方法で金板した。即原報金をするトリス(5,50 にのよりクロライド(II 1) 143 mg、チトラとドロフラン)のロトリクロライド(II 1) 143 mg、チトラとドロフラン20 ml を決定 監禁雰囲気下で12時間原料した。生成した結晶を ろ別し、トリス(3,5 ージメチルー1 ーピラソリル)メランクロムトリクロライド(II II 1) を得た(IR (ヌジョール): 1565 cm<sup>-1</sup>)。以下、この錯体を錯体 A 数する。

### 【0044】参考例2

内容積 10 0m のシェレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92,5118 (1970)に記め、の方法を用いて会社とた三脚生物を全有するトリス(3 - フェニルーラーメチルー」・ビラソリル)メタン 3 46mg、トリス(トラヒドロフラン)クロムトリクロライド(111)255mg、トラモドロフラントロとトルエン20m1を加え、災寒雰囲気下で24時間95℃で操性した。生成した結晶を2別し、トリス(3 - フェニル・ラーメチル・1 ーピラソリル)メタンクロムトリクロライド(111)を得た(1R(KBr):1566cm<sup>-1</sup>)。以下、この類体を錯体日と称する。

## 【0045】参考例3

内容積100mlのシュレンク管に、J. Amer. C hem. Soc., 92、5118 (1970) に記載 の方法を用いて合成した三層型構造を有するトリス (3 ーフェニルー1ーピラゾリル) メタン 120mg、ト リス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (1 11) 94 mg、トルエン18m 1を加え、窒素雰囲気 下で12時間100℃で撹拌した。生成した結晶をろ別 し、トリス(3-フェニル・1-ビラゾリル)メタンク ロムトリクロライド(111)を得た(1R(KB r): 1540cm<sup>-1</sup>)。以下、この雑体を損体Cと称 する。

## 【0046】参考例4

内容権 10 m I のシュンン学に、J. Amer. Chem. Soc., 92.5118 (1970) に記検 かが接を用いて合成した三脚壁構造を有するトリス (3 ~ (4 - トリル) - 1 - ビデゾルノスタン 40 0 m s、トリス (子トラヒドロフラン) クロムトリクロライド (11 I) 295 m g、トルエン30 m i を加え、豪素雰囲気下で12 時間 10 0 でで保存した。生成した結晶を分別し、トリス (3 - (4 - トリル) - 1 - ヒップリル)メクンクロムトリクロライド (1 I I ) を得た (1 K (B r I): 154 1 cm - 1)。以下、この創体を組体した状态を組体した状态を

# 【0047】比較例1

温度計及が損料を置を備えた内容積 1000m Iのステンレス製剤圧反及容器に、参考例 1で合成した館体 Aとトリーニーオクラルアルミニウムのトルエン溶液を導入した後、トルエンを加えて反比液量を250m 1とした。1000rm mで損料したがら反応容器内の温度を80℃にして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で40kg/cmに維持するように導入し続け、これらの反反応器中に水を開業で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を開業で圧入することにより競量を失活させて反応を停止した。反応容器を流過まで停却し、次いで競圧した。反応液及り回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表現。表とに示す、

#### 【0048】実施例1

温度片及び操作場で着を含えた内容積1000mlのステンレス製油に圧反応容器に、参考例1で会成した影響と 入れ、トリーローオクチルアルミニウムとエチレングリ コールを混合しため一なトルエン溶液を加えた後、トル エを加えてた砂金屋と50mlとした。100mlに アを加えてた砂金屋と50mlとした。100mlに のには、ないたしたいたりにないたりにないたりにないたりになった。 のによりにある。 

## 【0049】実施例2

温度計及が犠牲装置を備えた内容積1000mlのステンレス製助圧反応容器に、参考例17で成した対体(A) 人れ、トリー・オクチルアルミーウスとA1(A) 日、表混合した男ーなーナイテルアルミニウスとA1(A) とので機能しなが反応容器内の出した。1000rp た路器内のエチレン圧をゲーン形で40kg/cmlに維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を端帯で70分反応を行なった。その後、反応容器中に水を振で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を流で第20分反応を行なった。その後、反応容器中に水を成で変を進まで作品に、次いで製圧した。反応容器を進まで作品し、次いで製圧した。反応容器を進まで作品し、次いで製圧した。反応密音を進まで作品し、たいて製圧した。反応密音を出まで体力した。反応密音を増上した。反応密音を出までは、200万分では100円により分が1カインロマトグラフィーにより分析した。反応発性及び結果を表

#### 【0050】実施例3

温度計及が掛井装置を備えた内容積 1000 m 1のステ レンス駅耐圧反応容器に、参考例1で合成した結体Aを 入れ、トリー・オクチルアルミニウムとボリビニルア ルコール(Mn=500)127m まを混合したトルエ ン需を達みした体、トルエンを加えて反応議集を のの進度を 80℃にして、反応部内のエチレン圧をゲー のの進度を 80℃にして、反応部内のエチレン圧をゲー では、なって m に維持するように導入し続け、 これらの反応条件を保った地形で30分反応を行なっ た、その他、反応器体と外にした。反応溶及とした が発して、次で m に維持するように導入し続け、 これらの反応条件を保った地形で30分反応を行なっ た、その他、反応溶及器件に入り、反応溶及を が高し、次いで限止た。反応溶及プローにより分析 した。反応発力フィーにより分析 した。反応発力に示す。

# 【表1】

	. ,,,,,	40kg/cm <sup>2</sup> に 応の仕込み組成
突騎番号		ヒドロキシ化合物/Cr
	錯体	モル比
H-60(G) 1	禁体なし	0(#1.)

60(エチレングリコール) 6(Al(OH)3) ポリビニルアルコール(\*)

アルキル基合方化合物: 比較例1、実施例1~3で、360mmol/jの(n-C8H17)3AIのトルエンを6,25ml使用。

表2. エチレ	ン3量化反応の	D結果					
実験番号	1-	ヘキセン活性	* 97-/生成物	オリゴ	マー分串〔	MUS]	α-純度(+1)
	[kg/g-Cr/h]	[kg/l- 触媒溶液/h]	[wt%]	C4	C6	CBULL	[wt%]
比較例1	11.4	14.3	<0.1	0.1	77.2	22.7	99.8
実施例1	1/3	22.3	<0.1	0,1	82.0	17.9	99.7
実施例2	26.8	33.8	0.1	0.1	86.6	13.3	99.B
宝饰傷3	20.6	374	0.1	0.1	80.8	1 191	998

反応条件: 額体(6.25 µ mol): Al/Crモル比(360):エチレン(40kg/om2): 反応接費(250ml): 80℃: 30分: 複件速度(1000rom).

#### 比較例2

温度計及が指针線面を備えた内容積150mlのガラス 製脂圧反応容器に、参考例2で合成した結体Bとトリー nーオクチルアルミコウムのトルエン治液を導入した 後、トルエンを加えて反応液量を80mlとした、10 00 rp mで相似上なが反応を着物の温度を80でに して、反応器内のエチレン狂をゲーン狂で5kg/cm には終するように導入し続け、これらの反応条件を除った大観で30分反近を行った。その後、反応系の が大限で30分反近を行った。その後、反応系が に水と観索で狂入することにより検媒を火添させて反応 を停止した。反応等発を拡進すで冷却し、次いで脱圧した。反応等発を指進すで冷却し、た気体が発を カープリークラフィーにより分析した。反応来及び相談 を表き、表生に示す。

(\*1)C6オリゴッー中の1ーヘキセン

# 【0052】実施例4

温度計及び解判装置を備えた内容積150m1のガラス 製制圧反容器に、参考例2で合成した器体Bを入れ、 リリニーオグトアルミニウムとA1(0H)」を混合した時から下かりエン溶液を導入した後、トルエンを加 えて反応落量を80m1とした。1000rpmで競響して反応容量のの温度を80℃にして、反応器内のエチレン圧をゲーン圧で51kg/cm1に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を存立った。その後、反応容器中に本を整案で圧入することにより機能を失活させて反応を停止した。反応容器を鑑出まで冷却し、次いで配圧した。反応容器を強出まで始めし、次いで配圧した。反応済器を鑑出まで始めし、次いで配圧した。反応済器を鑑出まで始めし、次いで配圧した。反応済器を指した。反応方器を延伸した。反応方器を延伸した。反応方器を指した。反応方器を指した。反応方器を進出またが表現された。

#### 【0053】実練例5

温度計及び操拌装置を備えた内容積150m1のガラス

類別比反応容器に、参考例でで合成した場体でを入れ、トリーの広存器に、参考例でで合成した場体でしていまっていたとれ「(の目)。を選合した場かなかれてお前後を導入した後、トルエンを加えて反応進度を80°にとして、反応等的のエチレン圧をゲージ圧でちょる。とのは、に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分であるとことはり触媒を実活させて反応を停止した。反応容器を盗盗まで情知し、ないで限圧した。反応流及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトクラフィーにより分析した。反応常となると、

### 【0054】実施例6

温度計及化機幹能額を備えた内容積150m1のガラス 製剤圧反応容器に、参考例4で合成した部体Dを入れ、 トリーnーオクチルアルミニウムとA1(0H)。を選 合したサーなトルエン溶液を導入した像、トルエンを加 えて反応液量を80m1とした。1000rpmで撹拌 しながら反応容器前の温度を80℃にして、反応器内の エチレン圧をゲージ圧で51kg/cm1に維持するよう に導入し続付、これらの反応条件を保った大響で30分 反応を行なった。その後、反応容器中に水を整素で圧入 することにより削減を失路させて反応を停止した。反応 容とにより削減を失路させて反応を停止した。反応液及び回 収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトクラフィーにより分析した。反応な存む

## 【0055】 【表3】

		とドロキシ化合物/O		
	耕体	モル比		
比較例2	6413	0(なし)		
医施伊4	循体(3	(S(HO)IA)8		
友施/65	循体C	6(AI(OH)3)		
支腕例6	循体D	6(AI(OH)3)		

アルキル基合有化合物: 比較例2、実施例4~6で、360mmol/10Xn-C8H17/3AIのトルエン表8.25ml使用

(\*1)06才リーマー中の1 -- ヘキセン. 反応条件: 蟾体(6.25 μ mol); AI/G-モル比(360);エチレン(akg/om2), 反応液量(80ml); 80°C; 30分: 攪斧速度(1000pm).

【発明の効果】本発明によれば、2個以上のヒドロキシ 基を有する化合物とアルキル基含有化合物を接触させ、 更に三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したク ロム錯体とを接触させることにより得られるエチレンの 三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1 ーヘキセンを製造することができる。

#### フロントページの続き

ドターム(参考) 46069 A406 BA21A BA21B BA22A BA22B BA27A BA27B BB05A BU59B B127B B127A BA27B BB05A B159B B1501A B1501B B150A B150A B13A B13B B12A B12AB B13AB B12AB B13AB B13AB

4H039 CA19 CL19